



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ
ФАКУЛТЕТ ПО МЕТАЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОЗНАНИЕ
КАТЕДРА “ТЕХНОЛОГИЯ НА СИЛИКАТИТЕ”

Мохаммед Елсаед Мохаммед Мохаммед Абдаллах

ТЕМА

„ПОРЕСТИ ХИБРИДНИ МАТЕРИАЛИ”

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна
степен „доктор” по научна специалност: 5.10. Химични
технологии (Технология на силикатите, свързващите вещества и
труднотопимите неметални материали)

Научни ръководители: Проф. д-р Йорданка Иванова

Проф. дхн. Янко Димитриев

Научно жури:

1. проф. дхн Веселин Димитров – председател, рецензент
2. проф. дхн Янко Димитриев
3. доц. д-р Рени Йорданова
4. доц. д-р Людмила Кабаиванова – рецензент
5. доц. д-р Георги Чернев

София, 2015

Дисертационният труд е написан на 115 страници, съдържа 51 фигури и 14 таблици. Цитирани са 246 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на научен съвет на научното звено на катедра „Технология на силикатите”, състояло се на 06.07.2015 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 23.09.2015 г. от 14:00 часа в зала 439, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересуващите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Използвани съкращения

ПАВ- повърхностно активно вещество

СЕМ- сканираща електронна микроскопия

BET (БЕТ)- азот адсорбционен десорбционен анализ

BTESE- 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane

BTPTS- bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfide

ВЈН- Barrett-Joyner-Halenda

TGA - Термогравиметричен анализ

FTIR- Фурие- трансмисионна инфрачервена спектроскопия

IUPAC- International Union of Pure and Applied Chemistry

NMR (ЯМР)- ядрено магнитен резонанс

P123 - poly(ethylene oxide)₂₀–poly(propylene oxide)₇₀–poly(ethylene oxide)₂₀

TEOS- Тетраетилортосиликат

Въведение

От синтеза на първия мезопорест материал на базата на силициев диоксид [C. Kresge et. al 1992] до момента са положени огромни усилия, посветени на развитието на орго-неорганичните мезопорести хибридни материали, особено по отношение на потенциалните приложения в адсорбционните процеси, биотехнологиите, хроматографията, катализа, сензорните технологии, както и за задържане и съхранение на газове в хибридната матрица [A. Stein 2003]. Широкото приложение на хибридните материали се основава на умелото съчетаване предимствата на органичния и неорганичния компонент в една структура, като неорганичната компонента предоставя механична и термична стабилност на крайния материал, докато органичната структурна единица му придава гъвкавост и функционалност. Синтезът на хибридните материали предлага изключителни възможности не само от съчетаването на важни свойства и на двете вещества, но също така и за създаването на изцяло нови състави с уникални свойства [K. Shea et. Al 2001]. Тези материали се получават при меки условия, чрез зол-гелен метод посредством поликондензация на тетраалкоксилан $\text{Si}(\text{OR})_4$ и подходящ органотриалкоксилан от типа $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$. R' представлява органичен лиганд, който може да съдържа и функционална група, която значително да разширява областта на приложение на тези материали [S. Saddeh et. al 2006]. Чрез зол-гелния нискотемпературен метод за синтез се постига висока степен на хомогенност в материалите, както и възможност за контрол на морфологичните характеристики на крайните структури. В резултат на това тази технология привлича съществено вниманието на учените в областта на материалознанието [A. Dabrowski et. al 2007].

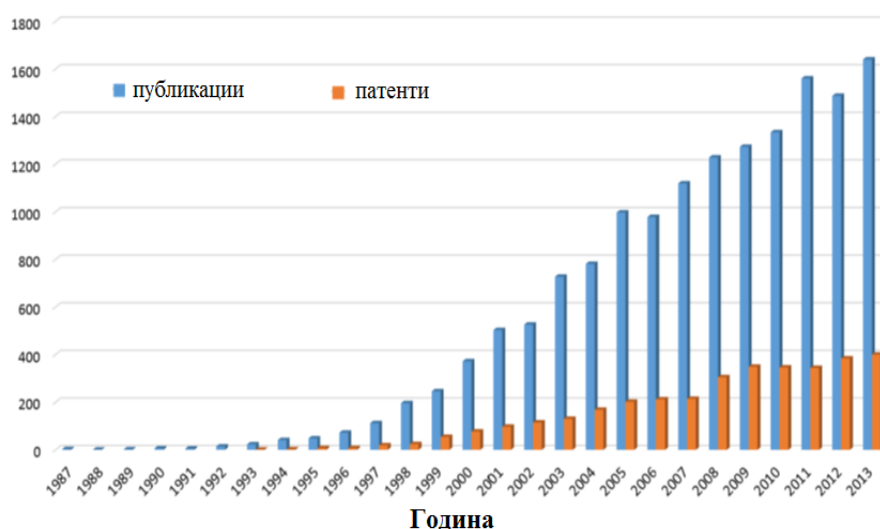
През последните десетилетия хибридните материали са разработени до такава степен, че те се превръщат в едни от най-широко изучаваните материали в днешно време, като са проведени изключително много не само фундаменталните изследвания, а също така и са реализирани много икономически приложения. Нарастването на броя на публикациите и патентните от 1980 до 2013 година е съществено (Фиг. 1).

Много различни прекурсори и методи на синтез са прилагани при получаване на хибридни мезопорести материали. Основните методи, използвани за изготвяне на функционализирани хибридни материали са съкондензацията и метода на присаждане. Методът на съкондензация позволява модифициране на повърхността на мезопорестите материали в един единствен етап чрез съполимеризация на органосилан със силициев алкоксид в присъствието на повърхностно активно вещество. В сравнение с метода на присаждане, методът на

съкондензация има няколко предимства, като по-хомогенно разпределение на функционалните групи върху повърхността на порите [S. Maria et al 2003], контрол върху количеството им и предотвратяване запушването на порите [F. Hoffman et al 2006]. В допълнение на това се смята, че стабилността на материалите синтезирани по метода на присаждане е по-ниска в сравнение с материалите синтезирани по метода на съкондензация [D. Macquarire et. al 1999].

Силескиоксанови прекурсори с мостова органична група като метиленова, етиленова, тιοфенова, ксилен, бензен и бифенилни групи успешно са били използвани при синтеза на мезопорести силикатни материали [N. Nao et al 2010]. Материалите синтезирани с тιοетерни функционални прекурсори проявяват висок адсорбционен афинитет към йони на тежки метали. Освен това също са и хидрофобни по характер поради наличието на алкилни вериги [X. Chen et al 2012].

Функционалните групи включени в структурата на материала не само предоставят допълнителни адсорбционни центрове за органични замърсители (не само на органични замърсители а и на йони на тежки метали, клетки и др.), като например феноли, но също така придават на мезопорестите материали висока термична стабилност [S. Guan et al 2000]. Свойствата и структурата на крайните мезопорести продукти зависят от условията на синтез, температура, киселинност на средата, типа на реагентите и природата на органичните групи, оказващи съществено влияние върху хомогенното разпределение на оргофункционалните (тъй като неговите са такива) групи в силикатната мрежа [Y. Liang et al 2008].



Фиг. 1. Развитие на броя на научните публикации и патенти в областта на орго-неоргоанчните хибридни материали [G. Kickelbick 2014].

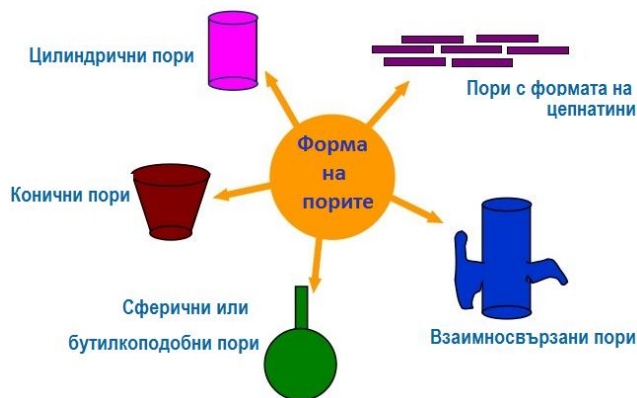
Хибридни материали.

Според типа на химичното взаимодействие между органичната и неорганичната компонента, хибридните материали се разделят на два класа. Към клас I се отнасят тези, при които взаимодействията между органичната и неорганичната компонента се базират на слаби връзки (йонни, водородни връзки или ван дер Ваалсови взаимодействия). Към Клас II се отнасят материалите, при които взаимодействията между двете структурни единици са базирани на здрави ковалентни или йонноковалентни връзки (Фиг. 2).



Фиг. 2. Класификация на хибридните материали според типа на взаимодействие между двете фази [Hybrid materials synthesis, characterization and application 2007].

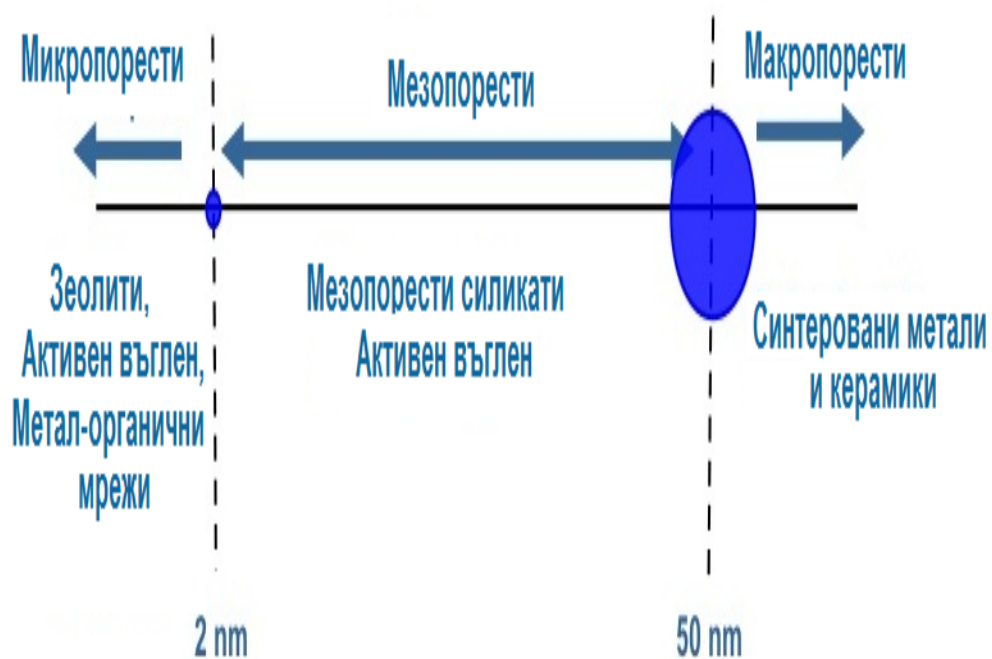
Терминът „порест материал” се използва за всички материали, в които са включени пори, канали, дупки или кухини, които позволяват движението на течности или газове. Според формата си порите могат най-общо да бъдат класифицирани като: а) цилиндрични - с кръгло напречно сечение, б) взаимосвързани пори, в) бутилкоподобни пори - с тесен вход и широко тяло, г) пори с формата на цепнатини и д) конични пори (Фиг. 3).



Фиг. 3. Класификация на порите според формата им [F.Rouquerol et. al 1999].

Според IUPAC класификацията в зависимост от размера на порите материалите се разделят на :

1. Микропорести- с размери на порите до 2.0 nm;
2. Мезопорести- с размери на порите от 2.0 до 50.0 nm;
3. Макропорести- с размери на порите над 50.0 nm.



ИЗВОДИ ОТ ЛИТЕРАТУРНИЯ ОБЗОР

Въз основа на направената литературна справка за хибридните материали са направени следните изводи:

- Зол-гелната техника е най-подходяща за синтез на хибридни материали, тъй като реакционните температури са близки до стайната, в резултат на което органичните единици се запазват след синтеза. Този метод може да предложи многофункционалност както и позволява контрол на свойствата от атомно до мезо ниво, много висока степен на чистота и получаването на изключително хомогенни материали.

- Тетраалкоксиланът (тетраетилортосиликат - TEOS) е най-използваният прекурсор. Основната му роля е на омрежващ агент.

- Широкото използване на силескиоксани прекурсори се дължи на структурните им характеристики, и основно на стабилността на Si-C връзката, която е устойчива спрямо реакционните условия. В литературата са описани два вида силескиоксани в зависимост от разположението на органичната група в молекулата: с крайна или с мостова органична група.

- 1,2-бис(триетоксисилил)етан (BTESE) е нов тип силескиоксан, който формира мрежи с висока плътност върху повърхността на неорганични материали посредством стабилни ковалентни връзки, но досегашните публикувани изследвания с негово участие са в тесни концентрационни граници.

-Бис (триетоксисилилпропил) тетрасулфид (BTPTS) е друг тип силескиоксанов прекурсор за синтеза на функционални хибридни материали. Този прекурсор притежава S-S връзки, които проявяват висок афинитет за адсорбция на йони на тежки метали. Хидрофобните алкилни вериги на тиоетер-функционалните групи могат не само да предоставят допълнителни адсорбционни центрове за органични замърсители, но и придават висока термична стабилност на мезопорестите материали. До този момент не съществуват достатъчно данни от литературата по отношение на приложението на този прекурсор при синтеза на порести хибридни материали.

-Повърхностно активните вещества (ПАВ) от семейството на Плурониците са най-често използвани, тъй като не са токсични, евтини са и имат способността да формират агрегати с определени размери зависещи от условията на средата. Тези ПАВ са триблок съполимери с

хидрофобна полипропиленоксидна група (PPO) разположена между две хидрофилни полиетиленоксидни (PEO) групи (PEO_x-PPO_y-PEO_x).

- Най-подходящият метод за синтез на хибридни материали, прилагайки зол-гелната технология е съкондензационният, тъй като се постига по-хомогенно разпределение на оргонофункционалните групи, предотвратява се запушването на порите, а крайните материали са със значително по-добри структурни и морфологични характеристики спрямо тези синтезирани по други методи. Това съществено разширява областта на приложение на оргоно-неоргоаничните хибридни материали.

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ

Целта на настоящия дисертационен труд е: „Синтез на тиол-функционализирани мезопорести оргоно-неоргоанични хибридни материали посредством съкондензационни реакции между VTPTS и TEOS, и VTPTS и BTESE“.

За постигане на поставената цел пред нас стояха следните задачи:

- Сравнително изучаване влиянието на вида на алкоксилана (TEOS и BTESE) и неговото съотношение с VTPTS в двете системи, както и степента на съкондензация, структурните и морфологични характеристики на крайните гелни материали.

- Изследване влиянието на издуващия агент (ксилен) и неоргоаничната сол (KCl) върху структурата и морфологията на крайния порест хибриден материал.

- Структурно и морфологично охарактеризиране на гелите след екстракция на използвания шаблон посредством BET, FT-IR, ¹³C CP MAS NMR, ²⁹Si MAS NMR, SEM, DTA/TG и елементен анализ.

Този дисертационен труд е част от традиционна изследователска тематика на катедра „Технология на силикатите“.

В катедрата се провеждат системни изследвания свързани със зол-гелен синтез на разнообразни материали, както и няколко изследователски групи имат дългогодишен опит по тази тематика.

През последните години бяха успешно защитени няколко дисертации в областта на оргоно-неоргоаничните хибридни материали: Юлия Вуева 2008г., Цветелина Герганова 2010г. и Нина Великова 2015.

Система TEOS-BTPTS

Синтез на хибридните гели

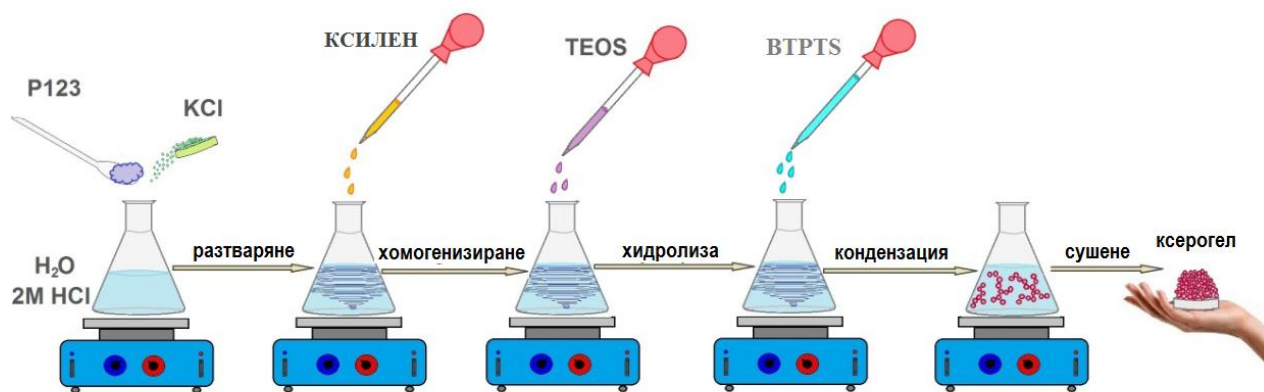
За синтеза на гелите от тази система са използвани прекурсорите тетраетилортосиликат (TEOS) - омережващ агент, който изгражда неорганичната единица и силсескиоксанов прекурсор Бис (триетоксисилилпропил) тетрасулфид (BTPTS), чрез който се внася тиоетерната органо-функционална група, подобряваща адсорбционните свойства на крайните материали.

До момента в литературата липсват данни относно хибридни гелни материали от тази система, синтезирани с преобладаващи количества от BTPTS прекурсора. При синтеза порестите гелни материали са използвани добавки като KCl и ксилен с цел подобряване морфологията на крайните материали, а като порогенериращ аген е използвано ПАВ Плуроник P123, който е амфифилен блок съполимер. Синтеза на порестите хибридни гели е извършен в кисела среда, като за целта е използвана 2M HCl.

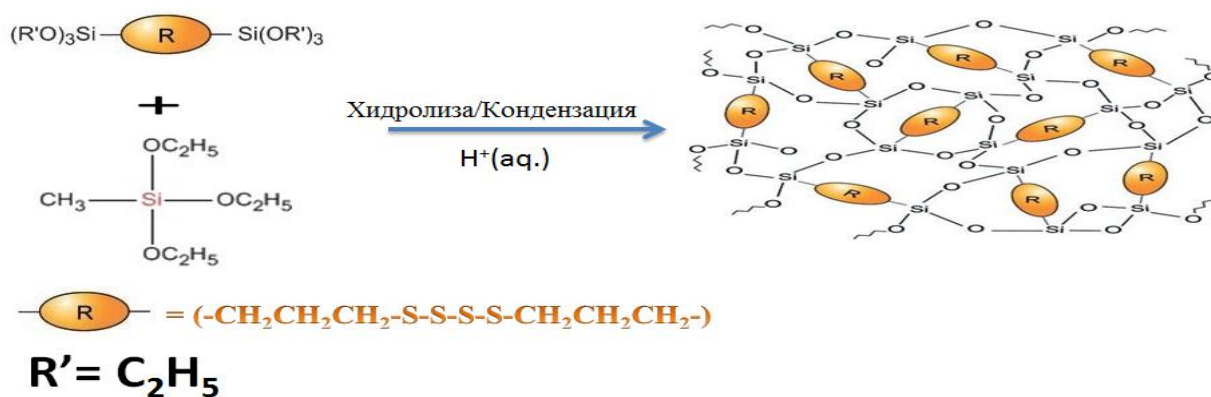
Според схемата за синтез на гелите представена на Фиг. 4; 1.2 g P123 и 3.5 g KCl се разтварят в 10 ml дестилирана вода и 52ml 2M солна киселина чрез разбъркване с магнитна бъркалка при стайна температура до получаване на хомогенен разтвор, след което се прибавят 2.6 ml ксилен и разтвора се хомогенизира в продължение на 1 час. След това се добавя TEOS и отново се разбърква в продължение на 1 час. Накрая, се добавят съответните количества BTPTS при непрекъснато разбъркване в продължение на 1 час и загряване до 40 ± 1 °C. На Фиг. 5 е представено формирането на хибридната мрежа в резултат на протичащите съкондензационни реакции между TEOS и BTPTS прекурсора. Състава на синтезираните гели е представен в таблица 1. Получената суспензия се суши при 100 °C за 24 часа. Повърхностно активното вещество се отстранява чрез екстракция като 1.0 g от изсушения гел се диспергира в 150 ml етанол, подкислен с 1.7 ml 36% HCl, при 50 °C за 24 часа.

Таблица 1. Състави на синтезираните гели от системата TEOS-BTPTS.

Състав	P123 [g]	НОН [ml]	KCl [g]	2M HCl [ml]	Xylene [ml]	TEOS [ml]	BTPTS [ml]	TEOS [mol %]	BTPTS [mol%]
S1	1.2	10	3.5	52	2.6	2.6	1.16	84	16
S2	1.2	10	3.5	52	2.6	2.6	3.9	60	40
S3	1.2	10	3.5	52	2.6	2.6	5.8	50	50
S4	1.2	10	3.5	52	2.6	2.6	7.8	43	57
S5	1.2	10	3.5	52	2.6	2.6	9.8	38	62
S6	1.2	10	...	52	2.6	2.6	7.8	43	57
S7	1.2	10	3.5	52		2.6	7.8	43	57
S8	1.2	10		52		2.6	7.8	43	57



Фиг. 4. Схема на синтез на хибридни гели.



Фиг. 5. Формиране на хибридна мрежа посредством протичане на съкондензационни реакции между TEOS-BTPTS.

Използвани техники при охарактеризиране на крайните хибридни гели.

Термогравиметричен анализ (TGA) е извършен с апарат PT1600 TG-DTA/DSC (STA Simultaneous Thermal Analysis) LINESIS MessgeratGmbh, Germany Instrument със скорост на нагряване на пробите $10^\circ\text{C min}^{-1}$ във въздушна атмосфера. Фурие-трансмисионна инфрачервена спектроскопия (FT-IR) е извършена на апарат Varian 660-IR spectrometer. Съдържанието на сяра в гелите бе потвърдено с помощта на елементарен анализ (Elemental

analyzer SPA Euro Vector EA 3000). Морфологията на гелите беше изследвано със сканираща електронна микроскопия (SEM) - апарат Hitachi S-4100. Ядрено магнитен резонанс ^{29}Si solid-state NMR, спектрите са записани при 79.49 MHz върху (9.4 T) Bruker Avance 400 spectrometer. ^{29}Si magic angle spinning (MAS) NMR спектрите са измерени с 40 μs ^1H 90° пулса, скорост на въртене 5 kHz и закъснение от 60 секунди. ^{13}C cross polarization (CP) MAS NMR спектрите са записани при 100.62 MHz, 4.0 μs ^1H 90° пулса, скорост на въртене 9.0 KHz и 5 секунди закъснение. Азот адсорбционен-десорбционен (БЕТ) анализ за определяне на специфичната повърхност (ASAP 2020), а разпределението на порите по размер се изчислява по метода на Barrett-Joyner-Halenda (BJH) от десорбционните криви.

Влияние на количеството на VTPTS прекурсора върху структурните и морфологични характеристики на крайните материали.

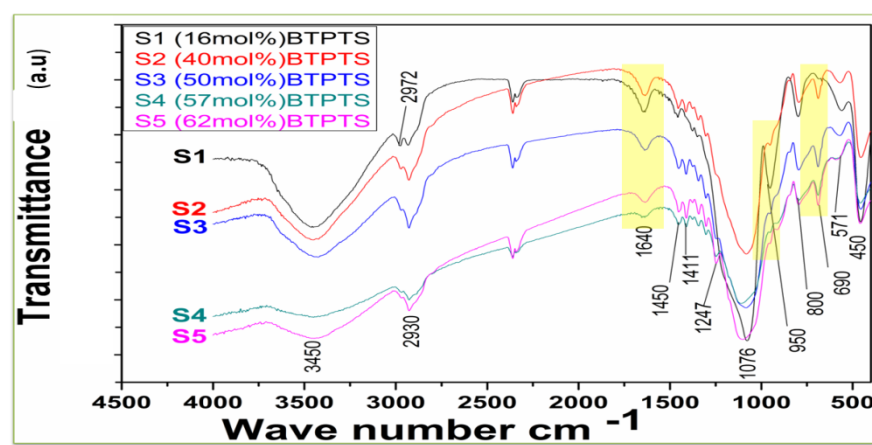
FT-IR спектрите на гели синтезирани с различни количества от VTPTS прекурсора след екстракция на използвания шаблон са представени на Фиг. 6. В спектрите на всички гели присъстват ивици около 1070, 800 и 450 cm^{-1} типични за валентните и деформационни трептения на Si–O–Si връзките в силикатната мрежа. Ивицата при 950 cm^{-1} при гел със състав S1 е характерна за трептенията на Si–OH групите, което показва, че кондензационните процеси не са протекли напълно. При гелите със състав S2, S3, S4 и S5 интензитета на този пик плавно намалява с повишаване количеството на VTPTS прекурсора в изходната смес. Ивицата при около 1240 cm^{-1} характерна за Si–C връзки а ивицата при 1411 cm^{-1} е характерна за трептенията на Si–CH₂ връзките, която повишава интензитета си с повишаване количеството на VTPTS прекурсора. Това е косвено доказателство за запазване на органичните единици от силескиоксания прекурсор след процеса на екстракция на шаблона Плурионик P123. В спектрите присъства ивица при около 3450 cm^{-1} характерна за трептенията на OH групи от силанолните единици. Присъствието на физически адсорбирана вода в хибридните материали бе установено с появата на ивица при 1600 cm^{-1} характерна за деформационните трептения на H–O–H връзките. В спектъра на състав S1 този пик е най-интензивен, докато при гелите S2, S3, S4 и S5 той плавно се понижава. Това се обяснява с повишаване количеството на включените в силикатната мрежа тиестерни групи които повишават хидрофобността на хибридните гели.

Ивиците при около 2978-2930 cm^{-1} са характерни за трептенията на -CH₂ и -CH₃ групите, които участват в структурата на силескиоксания прекурсор, а също така и в молекулата на

използвания порогенериращ агент Плуроник P123.

Запазването на тиол-функционалните групи в хибридната мрежа след екстракцията на използваното ПАВ бе установено с наличието на ивиците при 690 и 565 cm^{-1} характерни за –S–S– и –S–C– връзките.

Резултатите от ИЧ спектроскопия бяха потвърдени от проведения елементарен анализ, резултатите от който са представени в Таблица 3. С повишаване количеството на тиолфункционализиращия силсескиоксанов прекурсор съдържанието на сяра нараства от 5.8 % до 30 % съответно в гелите със състави от S1 до S5.



Фиг. 6. ИЧ спектри на гели със състави S1, S2, S3, S4 и S5.

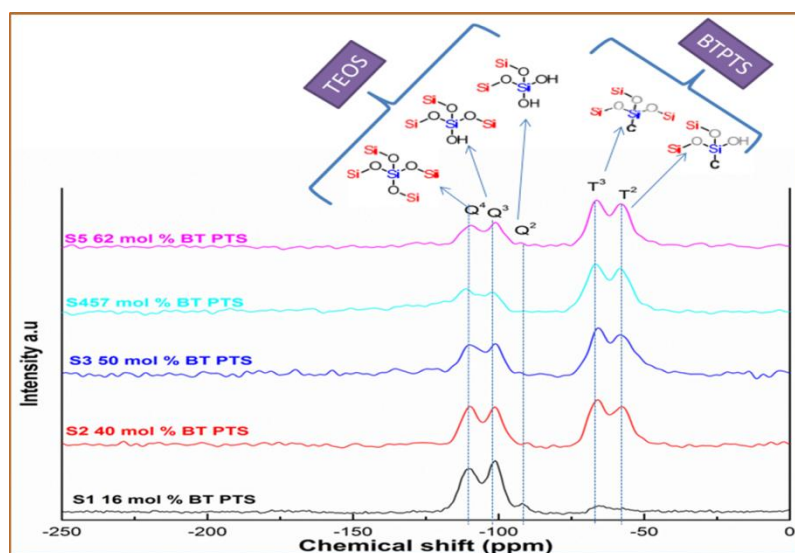
Таблица 2. Обобщени резултати от проведената ИЧ спектроскопия.

Вълново число, cm^{-1}	Група
1640	-OH
1240	Si-C
1070	$\text{V}_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$
950	Si-OH
800	$\text{V}_{\text{s}}\text{Si-O-Si}$
690	S-S
570	S-C
450	$\text{V}_{\text{d}}\text{Si-O-Si}$

Таблица 3. Резултати от проведения елементарен анализ на хибридни гели със състави S1, S2, S3, S4 и E5.

Състав	маса (mg)	C wt %	H wt %	S wt %	Теоретично определено количество S wt %
S1	1.3430	16.2	3.8	5.8	7.83427
S2	1.9900	17.3	3.6	23.9	19.01244
S3	1.1310	19.7	4.1	27.6	23.69389
S4	2.2650	15.3	3.2	18.6	27.22887
S5	1.8440	20.3	4.2	30.1	29.80844

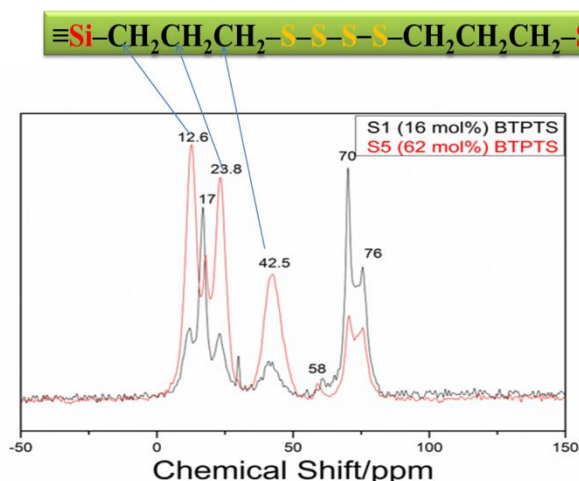
На Фиг. 7 са представени ^{29}Si MAS NMR спектрите на хибридните гели от системата TEOS-BTPTS синтезирани с различни количества от силескиоксания прекурсор. В спектрите присъстват пикове при -110 ppm, -101 ppm и -92 ppm, означавани съответно като Q^4 [$\text{Si}(\text{OSi})_4$], Q^3 [$(\text{OH})\text{Si}(\text{OSi})_3$] и Q^2 [$(\text{HO})_2\text{Si}(\text{OSi})_2$], както и пикове при -57.0 и -66.0 ppm означавани съответно като T^2 (C-Si(OH)(OSi)₂) и T^3 (C-Si(OSi)₃). Тези данни по категоричен начин потвърждават запазването на Si-C връзки след екстракция на порогенериращия агент. Присъствието на Q^3 , Q^2 и T^2 показва, че кондензационните процеси не са протекли докрай. С повишаване количеството на силескиоксания прекурсор интензитета на T^n пиковите плавно нараства, а този на Q^m се понижава което е доказателство за протичане на съкondenзационни реакции както в състави с ниски така и при такива с високи концентрации на тиол-функционализирания прекурсор.



Фиг. 7. ^{29}Si MAS NMR спектър на хибридни гели със състави S1, S2, S3, S4 и S5.

На фиг. 8 са представени ^{13}C CP MAS NMR спектри на хибридните гели със състав S1 и S5. В спектрите и на двата гелни материала присъстват пикове при 12.6, 23.8 и 42.5 ppm съответстващи на въглеродните атоми изграждащи мостовата органична група на BTPTS прекурсора, съответно в посока от силициевия към серния атом. Пиковите при 17 и 58.6 ppm са в резултат на физически и/или химически свързани етоксигрупи в силикатната мрежа при процеса на екстракция на шаблона и на не добро изсушаване на хибридните гели. Наблюдаваните пикове от 70 до 76 ppm са характерни за въглеродните атоми, които изграждат молекулата на ПАВ, което доказва непълното му отстраняване посредством прилагания екстракционен процес. Интензитета на пиковите при 12.6, 23.8 и 42.5 ppm за

състав S5 е по-висок спрямо този за състав S1 което е в съответствие с изходните им състави. Също така интензитета на пиковите при 17, 70 и 76 ppm е по-нисък при състав S5 спрямо този на състав S1, което показва, че по-големи количества остатъчно ПАВ има в порестия материал S1. Това може да се обясни с навлизане на TEOS молекулите в мицелната хидрофилна корона на ПАВ, където протичат хидролизно- кондензационни процеси, в резултат на което част от шаблона остава уловен в порестата структура.



Фиг. 8. ^{13}C CP MAS NMR спектри на хибридни гели със състав S1 и S5

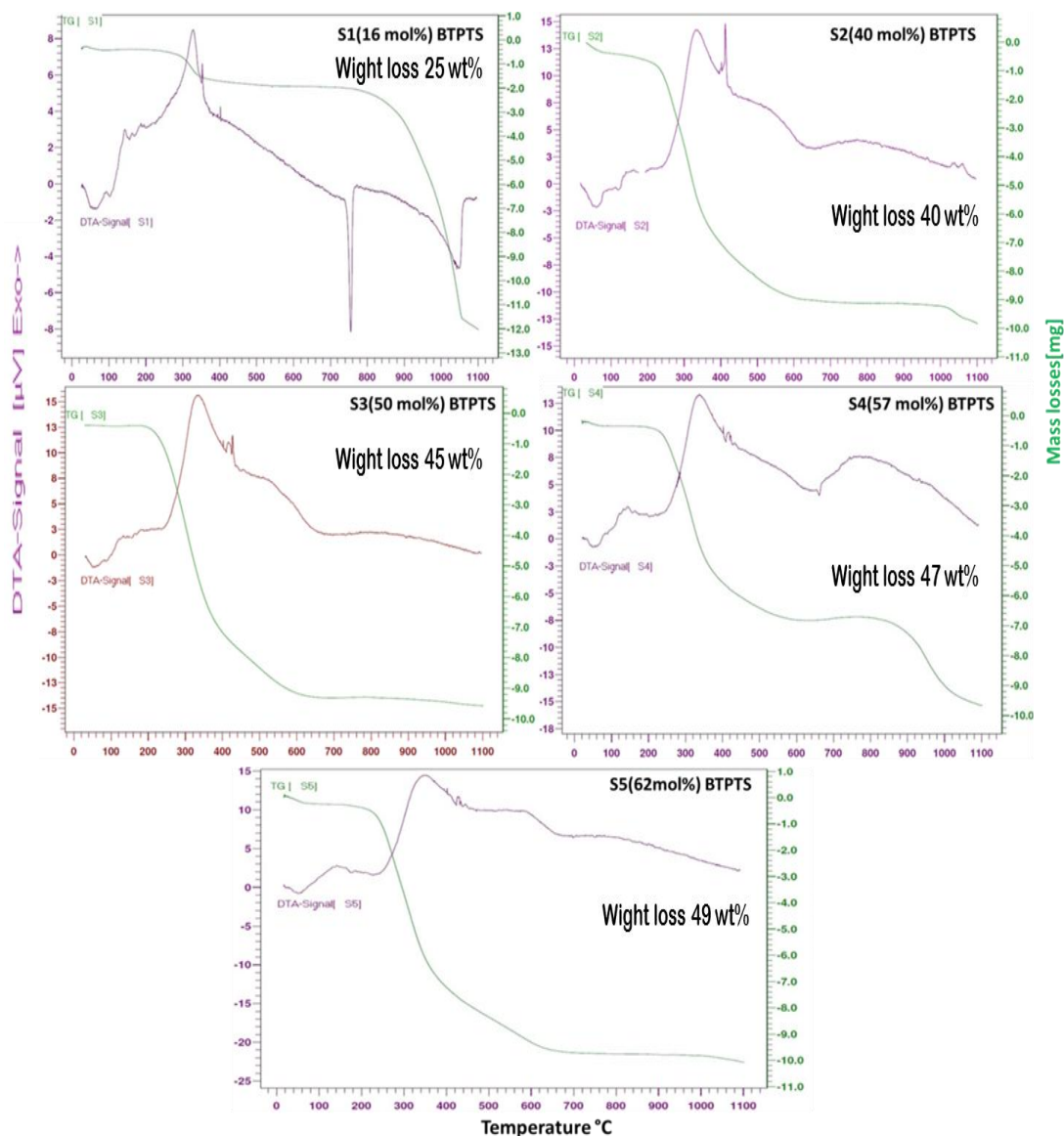
Въз основа на резултатите от проведените ^{13}C CP MAS NMR и ^{29}Si MAS NMR може да се приеме, че синтезираните гели са хибридни органо-неорганични материали, които се отнасят към Клас 2.

На Фиг. 9 са представени TG и DTA кривите на хибридни гели със състав S1, S2, S3, S4 и S5. Загубата на маса наблюдавана при около 100°C се дължи на изпаряване на физически свързаната вода в порестата структура на материалите. Загубата на маса при температура до 100°C се понижава с повишаване хидрофобността на хибридната структура, резултат от повишаване концентрацията на тиол-органичните мостови групи внесени с BTPTS прекурсора.

Загубата на маса в температурен интервал от 300 до 600°C се дължи на изгаряне както на органичните структури изграждащи хибридният материал така и на остатъчните количества от P123 след процеса на екстракция. С повишаване концентрацията на BTPTS прекурсора в изходните състави загубата на маса плавно нараства, като за състав S1 е 25 тегл. %, за S2 е 40 тегл. %, за S3 е 45 тегл. %, за S4 е 47 тегл.%, а за S5 е 49 тегл. %. Тези резултати са косвено доказателство за успешното протичане на съкондензационните реакции както при състави с

ниска така и при състави с високи концентрации на тиол-функционализирания силескиоксанов прекурсор. От представените термограми е очевидно, че стабилността на тиол-органичната група се запазва до около 300°C във въздушна атмосфера.

Над 600°C също се наблюдава загуба на маса която се дължи на отделянето на вода в резултат на разрушаване на силанолните групи на силикатната мрежа.

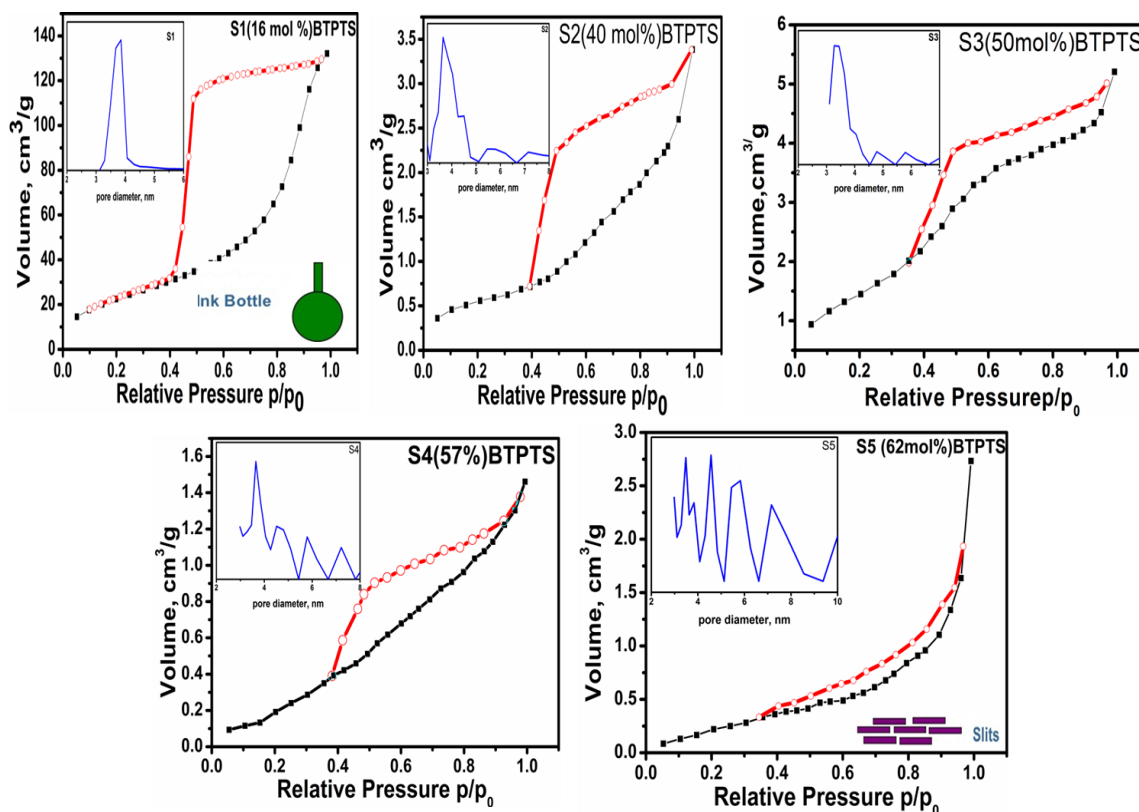


Фиг. 9. TG и DTA кривите на хибридни гели със състав S1, S2, S3, S4 и S5.

На Фиг. 10 са представени азот адсорбционно-десорбционните изотерми на гели със състави от S1 до S5. Според IUPAC класификацията изотермите са от Тип IV характерни за мезопорестите материали, с размери на порите от 2 до 50 nm.

Формираната хистерезисна примка за съставите S1, S2, S3 и S4, според по-горе

споменатата класификация се отнасят към тип H2, а на състав S5 към тип H3. Хистерезисната примка тип H2 е характерна за пори с формата на бутилка, а тип H3 за пори с формата на цепнатини. Тези резултати показват, че концентрацията на BTPTS оказва влияние върху морфологията на гелите и по-специално върху формата на порите им.



Фиг. 10. Азот адсорбционно-десорбционни изотерми и криви на разпределение на порите по размер на гели със състави S1, S2, S3, S4 и S5.

Стойностите на текстуралните характеристики от проведения БЕТ анализ са представени в Таблица 4. С повишаване съдържанието на тетрасулфид функционализирания прекурсор настъпват значително понижаване на свободната повърхност и обема на порите, което показва, че количеството на силескиоксания прекурсор оказва влияние върху морфологията на гелите. Значителното понижаване на стойностите на свободната повърхност и обема на порите може да се обясни с гъвкавостта на хибридната силикатната мрежа с увеличаване на BTPTS количество, което води до предотвратяване разрушаването на хибридната мрежа при процесите на екстракция на шаблона и сушенето на гелните материали.

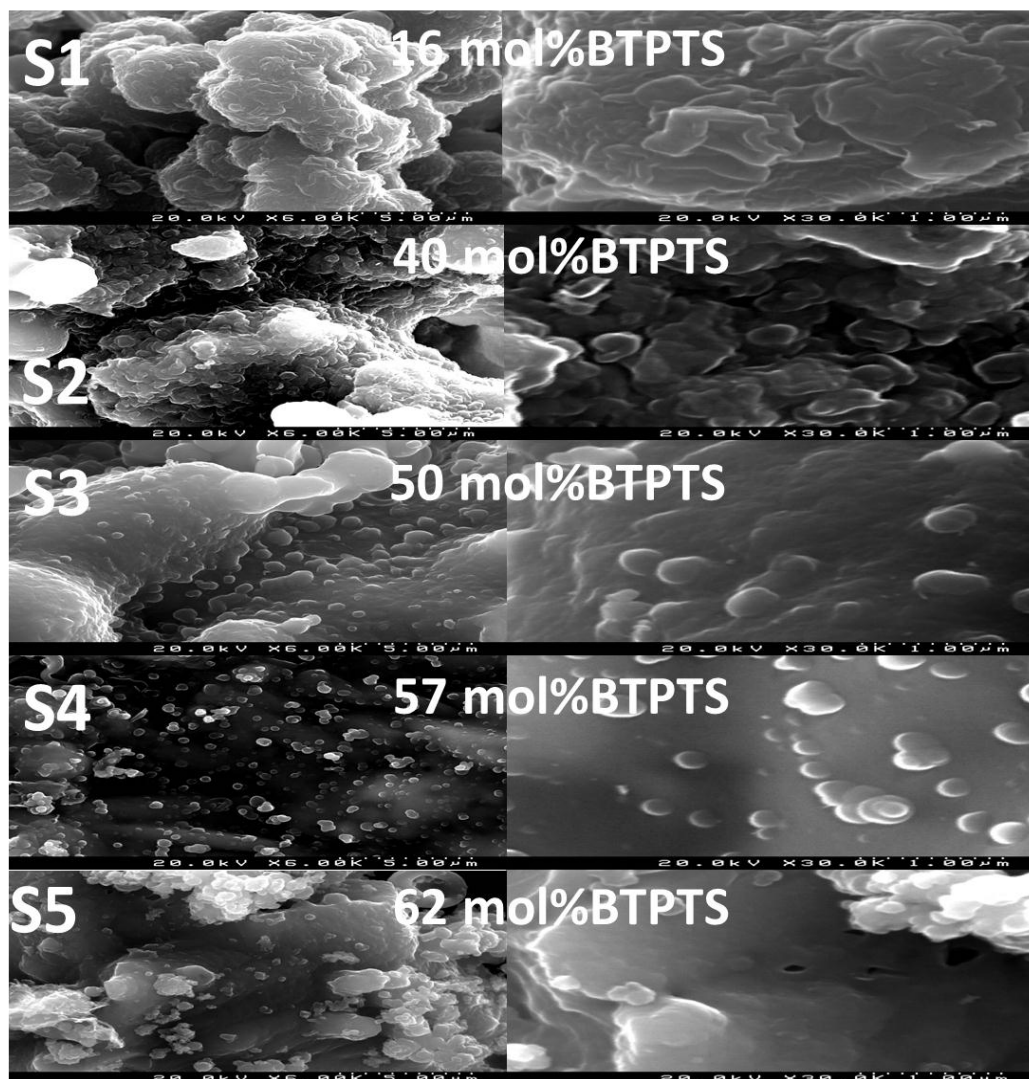
Съществени изменения в рамера на порите с повишаване концентрацията на BTPTS прекурсора не настъпват. Това най-вероятно се дължи на присъствието на остатъчни

количества от P123 в порите на материал, потвърдено с проведения ^{13}C CP MAS NMR анализ. Кривите на разпределение на порите по размер показват формиране на тесен симетричен пик за състави с концентрация на BTPTS 50 mol %, което показва, че порите в хибридните гели са с близки размери.

Таблица 4. Стойности на текстуралните характеристики от проведения БЕТ анализ за състави S1, S2, S3, S4 и S5.

Sample	$S_{\text{BET}} \text{ m}^2/\text{g}$	$V_{\text{total}} \text{ cm}^3/\text{g}$	$D_{\text{average}} \text{ nm}$
S1	85	0.19	3.8
S2	3	0.005	3.6
S3	6	0.008	3.3
S4	<2	0.001	3.1
S5	<2	0.004	3.5

За изучаване влиянието на концентрацията на силескиоксания прекурсор върху морфологията на гелите е проведен СЕМ, изображенията от който са представени на Фиг. 11. Изображенията за състав S1 показват формиране на слоеста морфология съставена от частици с размери от 100-150 nm. При състав S2 се наблюдава изглаждане на повърхността, а размера на частиците е около 250 nm. СЕМ изображенията на състав S3 показват агрегати на частици с размери около 400 nm. Изображенията за състави S4 и S5 показват най-гладка повърхност в сравнение с останалите гели, което потвърждава резултатите от проведения БЕТ анализ.



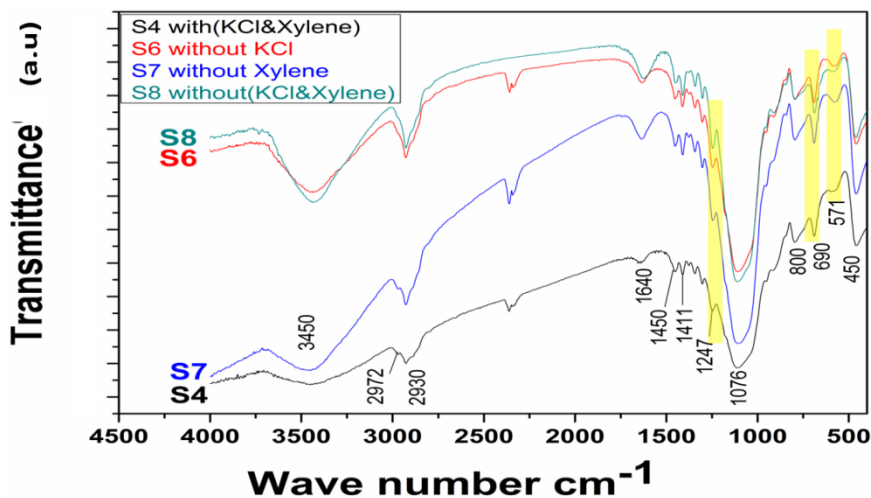
Фиг. 11. CEM изображения на хибридни гели със състав S1, S2, S3, S4 и S5.

Влияние на добавките върху структурните и морфологични свойства на материалите синтезирана с 43 mol% TEOS и 57 mol% BTPPTS.

FT-IR спектрите на хибридните гелни материали синтезирани със и без добавки след екстракция на използвания порогенериращ агент са показани на Фиг. 12. Появата на ивиците при 1240, 690 и 571 cm^{-1} показват, че добавките нямат разрушителен ефект върху органофункционалната мостова група на силескиоксанныя прекурсор.

В спектрите на всички състави се появяват ивиците при около 1070, 800 и 450 cm^{-1} , дължащи се на валентни и деформационни трептения на Si-O-Si връзките в кондензираната силикатна мрежа [172, 231, 232]. В спектъра на състав S4 интензитета на ивицата при 800 cm^{-1} е по-висок от този при 690 cm^{-1} което показва, че при едновременното присъствие и на двете добавки степента на кондензация е по-висока от тази на съставите синтезирани без добавки.

Тези резултати се потвърждават и от проведения елементен анализ, резултатите от който са представени в Таблица 5. Ясно се наблюдава повишаване количеството на сярата от 18.6 до 37 тегл. % . На база на тези резултати можем да заключим, че добавките оказват влияние върху степента на кондензация.

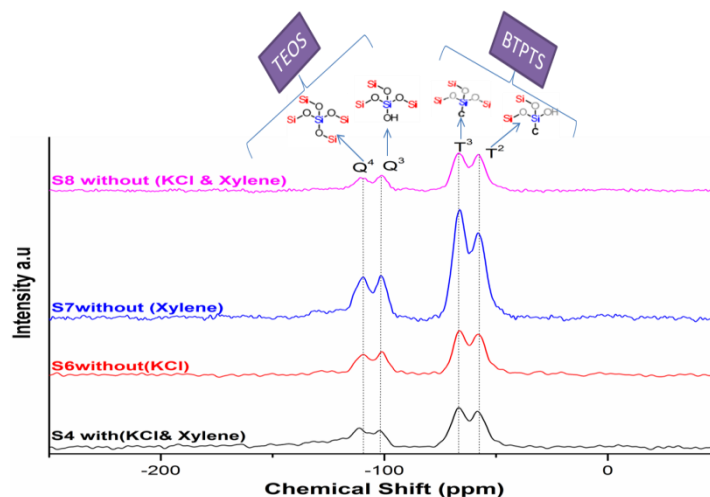


Фиг. 12. ИЧ спектри на гели синтезирани с и без добавки от ксилен и KCl

Таблица 5. Резултати от Елементен анализ на гел S4 синтезиран с добавки KCl и ксилен; S6 – с ксилен; S7 – без ксилен и гел S8 – без KCl и ксилен.

Състав	маса, (mg)	C, wt %	H, wt %	S, wt %	Теоретично количество S wt %
S4	2.2650	15.3	3.2	18.6	27.2
S6	1.1870	22.9	4.2	30.3	
S7	0.9010	21.9	4.1	27.7	
S8	1.3970	22.9	4.1	37	

^{29}Si MAS NMR спектри на синтезираните хибридни материали с и без добавки са представени на Фиг. 13. В спектрите се наблюдават, резонансни пикове при -110 ppm, -101 ppm съответстващи на Q^4 $[\text{Si}(\text{OSi})_4]$ и Q^3 $[(\text{OH})\text{Si}(\text{OSi})_3]$ структурни единици. В спектрите присъстват и други два пика при около -66 ppm и -57 ppm съответстващи на T^3 $[(\text{SiO})^3\text{SiC}]$ и T^2 $[(\text{SiO})^2(\text{OH})\text{SiC}]$ структури изграждащи гелните материали. Появата на пиковете T^m потвърждава резултатите от FTIR анализ, че органичният силан (BTPTS) е градивна част от структурата. Това означава, че материалите, след екстракция на ПАВ са от клас II орго-неорганични хибриди. Интензитета на Q^4 пика при състав S4 е по-висока от Q^3 , което показва, че едновременно присъствие на калиев хлорид и ксилен води до повишаване на степента на кондензация. В спектрите на другите състави интензитета на Q^3 е по-висока от този на Q^4 , с което се потвърждават резултатите от проведения FTIR анализ.



Фиг. 13. ^{29}Si MAS NMR спектри на синтезираните хибридни материали с и без добавка.

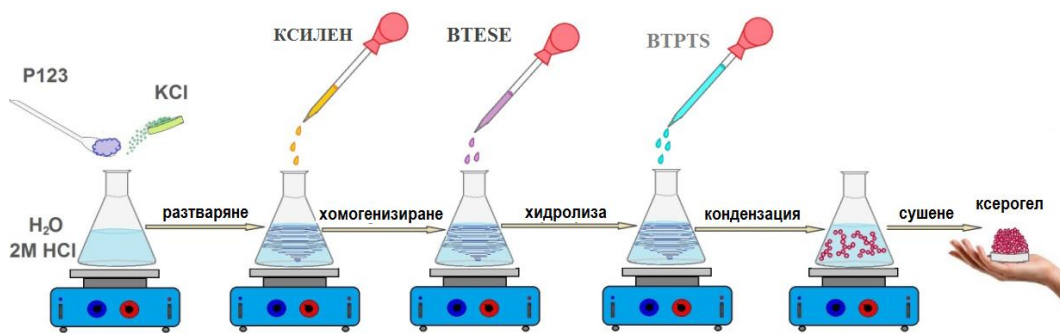
На Фиг. 14 са представени азот адсорбционни-десорбционните изотерми на пробите с и без добавка. Според IUPAC класификацията изотермите се отнасят към тип IV, което е характерно за мезопорестите структури. Състави S4 и S6 показват хистерезисна примка тип H2 характерна за пори с формата на бутилка, докато при състави S7 и S8 хистерезисната примка е тип H3 характерна за прори с формата на цепнатици. Тези резултати показват, че добавките оказват значително влияние върху формата на порите в мезопорестите хибридни материали и не оказват влияние върху текстурата според стойностите представени в таблица 6.

Система BTESE-BTPTS

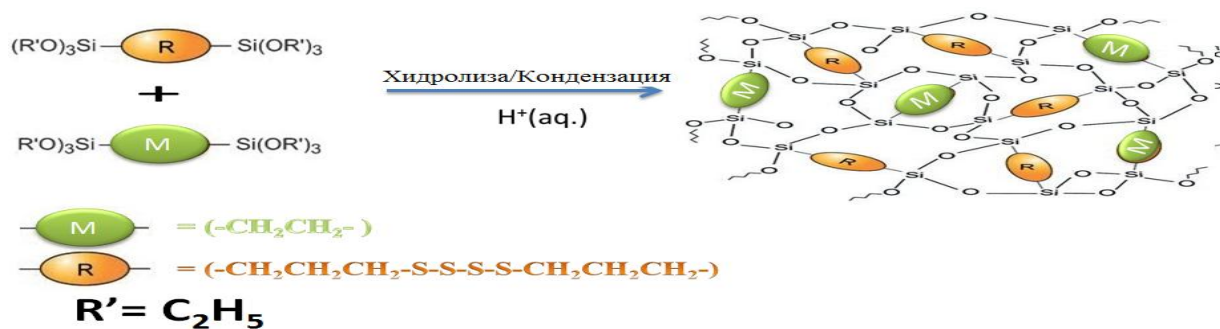
Синтез на хибридни гели.

В тази система гелните материали са синтезирани с едновременното участие на два мостови силескиоксани прекурсора, единия от които е BTPTS с който се внася тиол-функционалната група, а втория прекурсор е 1,2-бис (триетоксисилил)етан (BTESE), с който допълнително се внасят органични единици в силикатната мрежа. До момента в литературата отсъстват данни за хибридни гелни материали синтезирани в тази система с преобладаващи концентрации от BTPTS прекурсора, което е и основната причина да насочим вниманието си именно в тази посока. Както в предишната система и тук е изследвано влиянието на добавките от ксилен и KCl върху структурно-морфологичните характеристики на крайните гелни материали. Като порогенериращ агент е използвано ПАВ от семейството на Плурониците, а именно P123. И в тази система гелите са синтезирани в кисела среда с използване на солна киселина.

Схемата на синтез на гелните материали е представена на Фиг. 15, а състава на гелите от тази система са представени в Таблица 7. Гелните материали са синтезирани като: 1.2 g P123 и 3.5 g KCl се разтварят в 10 ml дестилирана вода и 52 ml 2M HCl и след това се разбърква с магнитна бъркалка при стайна температура до напълното им разтваряне. Прибавят се 2.6 ml ксилен в разтвора на ПАВ като се разбърква в продължение на 1 час. След това се добавя BTESE и отново разтворът се разбърква за 1 час. Накрая, се добавят различни количества BTPTS с непрекъснато разбъркване при $40 \pm 1^\circ\text{C}$ за 1 час. Получената суспензия се суши при 100°C за 24 часа. На Фиг. 16 е представено формирането на хибридната мрежа в резултат на протичащите съкондензационни реакции между BTESE и BTPTS прекурсора. Повърхностно активното вещество използвано като порогенериращ агент се отстранява чрез на кисване като 1.0 g от изсушения гел се диспергира в 150 ml етанол подкислен с 1.7 ml 36 % HCl, при 50°C за 24 часа.



Фиг. 15. Схемата на синтез на гелните материали от система BTESE-BTPTS.



Фиг. 16. Формиране на хибридна мрежа посредством протичане на съкондензационни реакции между BTESE-BTPTS.

Таблица 7. Състави на синтезираните гели от системата BTESE-BTPTS

Състав	P123 [g]	HOH [ml]	KCl [g]	2M HCl [ml]	Xylene [ml]	BTESE [ml]	BTPTS [ml]	BTESE [mol%]	BTPTS [mol%]
E1	1.2	10	3.5	52	2.6	2.6	1.16	75	25
E2	1.2	10	3.5	52	2.6	2.6	3.9	48	52
E3	1.2	10	3.5	52	2.6	2.6	5.8	38	62
E4	1.2	10	3.5	52	2.6	2.6	7.8	30	70
E5	1.2	10	3.5	52	2.6	2.6	9.8	27	73
E6	1.2	10	...	52	2.6	2.6	7.8	30	70
E7	1.2	10	3.5	52		2.6	7.8	30	70
E8	1.2	10	...	52		2.6	7.8	30	70

Влияние на концентрацията на BTPTS прекурсора върху структурните и морфологични свойства на крайните гелни материали.

FT-IR спектрите на състави E1, E2, E3, E4 и E5 представени на Фиг. 17 показват широка ивица при около 3450 cm^{-1} и друга ивица при 1600 cm^{-1} характерни за H_2O молекули задържани в порестите матриали. Интензитета на тези ивици плавно се понижава с повишаване концентрацията на тиолфункционализирания прекурсор, което се обяснява с повишаване съдържанието на хидрофобните тиол-органични групи изграждащи аморфната мрежа. В следствие на това се понижава количеството на сорбираната вода. Ивицата при 911 cm^{-1} характерна за трептенията на Si-OH връзките показва, че кондензационните процеси не са протекли до край.

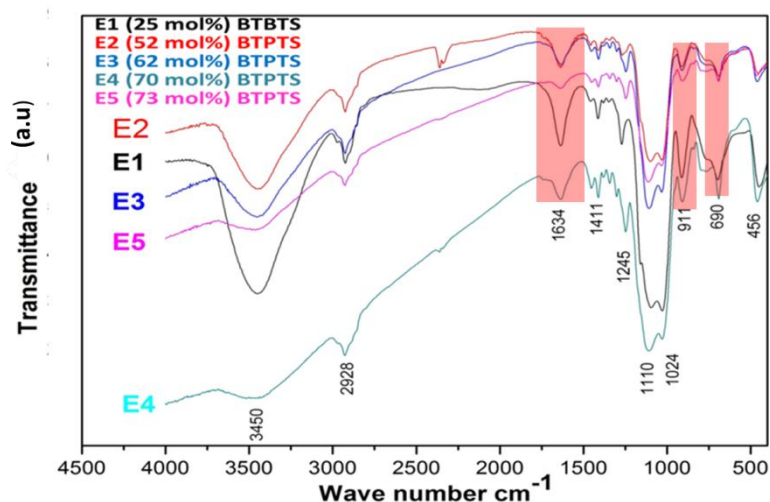
Ивиците при 2928 и 1411 cm^{-1} доказват присъствието на CH_2 групите, които изграждат както мостовите групи на силескиоксанните прекурсори, така и в молекулата на използвания порогенериращ агент Плуроник P123.

Интензитетът на тези ивици се повишава с повишаване концентрацията на BTPTS прекурсора, което може да се тълкува като потвърждение за успешното включване на

органофункционалната група в силикатната структура. В спектрите присъства ивица при 1245 cm^{-1} характерна за Si-C връзка, което е указание, че синтезираните гели са хибридни структури.

Присъствието на Si-O-Si връзките е потвърдено с появата на ивици при 1105 cm^{-1} и 465 cm^{-1} , което доказва протичането на кондензационни реакции. Запазването на -S-S- и -S-C- връзките, които са включени в силикатната мрежа бе установено с появата на ивица при 690 cm^{-1} .

Интензитета на ивицата при 911 cm^{-1} характерна за Si-OH се понижава с повишаване концентрацията на BTPTS прекурсора до 62 mol%, докато при състави E4 и E5, синтезирани съответно с 70 и 73 mol%, интензитета на ивицата нараства. На база на тези резултати можем да заключим, че степента на кондензация се повишава с повишаване концентрация на BTPTS до 62 mol %, след което се понижава.



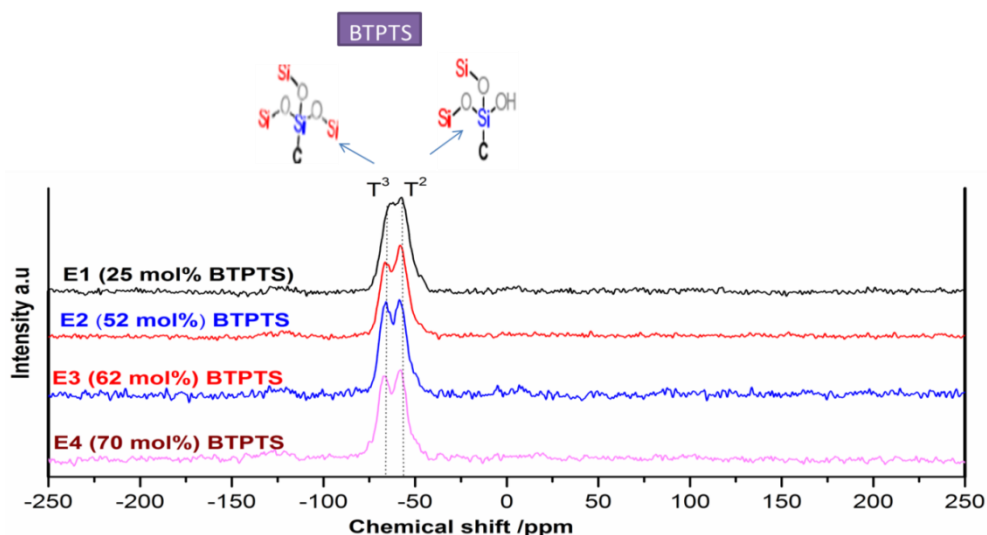
Фиг. 17. FT-IR спектъри на състави E1, E2, E3, E4 и E5.

В таблица 8 са представени резултатите от проведения елементен анализ. Всички синтезирани гели съдържат сяра, чието количество нараства с повишаване концентрацията на тиол-съдържащия прекурсор, който участва в съкондензационните реакции при концентрации до 73 mol%. Следователно функционалните групи на BTPTS се запазват след процеса на екстракция на P123. Тези резултати са в съответствие с резултатите от проведения FT-IR анализ.

Таблица 8. Резултати от проведения елементарен анализ на състави E1, E2, E3, E4 и E5.

Състав	Маса на пробата (mg)	C%	H%	S (тег. %)	Теоритично количество S твгл.%
E1	1.18	11.5	2.4	1.47	11.75
E2	1.41	20.9	3.88	21.88	24.98
E3	0.70	24.9	4.64	23.40	29.61
E4	2.10	22.5	4.30	25.83	32.81
E5	0.80	23.7	4.46	30.04	35.06

^{29}Si MAS NMR спектрите на състави от E1 до E5 са показани на Фиг. 18. Сигналите при -58,5, -66,0 ppm са означени съответно като T^2 ((C-Si(OSi)₂(OH)), и T^3 (C-Si(OSi)₃) структури. Резултатите по категоричен начин доказват присъствието на Si-C в хибридната структура и липсата на Q^n [Si(OH)₄(OSi)_{4-n}] пикове, чиито сигнали обикновено се наблюдават в обхвата от -92 и -110 ppm. Тези резултати потвърждават, че не е настъпило разкъсване на Si-C връзка на BTESE и BTPTS прекурсорите при синтеза на гелите и екстракцията на ПАВ. С повишаване концентрацията на BTPTS интензитета на T^3 нараства докато този на T^2 се понижава, което показва повишаване на степента на кондензация между силсескиоксанните прекурсори.



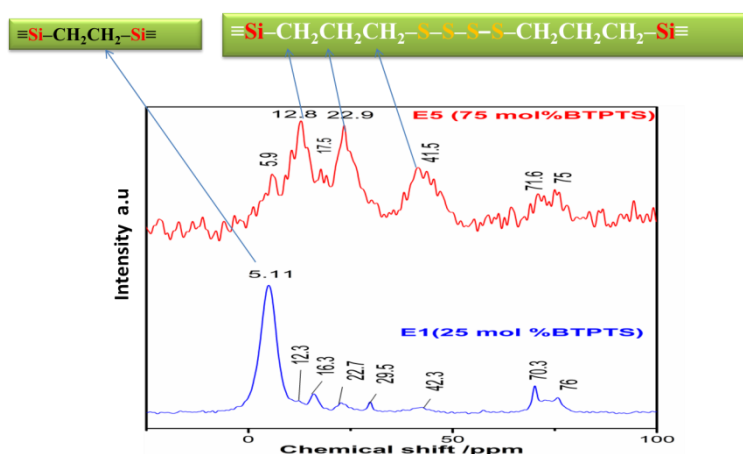
Фиг. 18. ^{29}Si MAS NMR спектри на състави от E1 до E5.

^{13}C CP MAS NMR спектрите на състави E1 и E5 са представени на Фиг. 19. Пиковите при 12, 22 и 42 ppm съответстват на въглеродните атоми изграждащи мостовата група на тиол-функционализирания силсескиоксанов прекурсор (BTPTS). Пикът при 5 ppm е характерен за етокси мостовата група от BTESE прекурсора. Тези резултати доказват запазването на цялостта на мостовите групи и на двата прекурсора по време на синтеза на

гели и след екстракция на използвания шаблон P123.

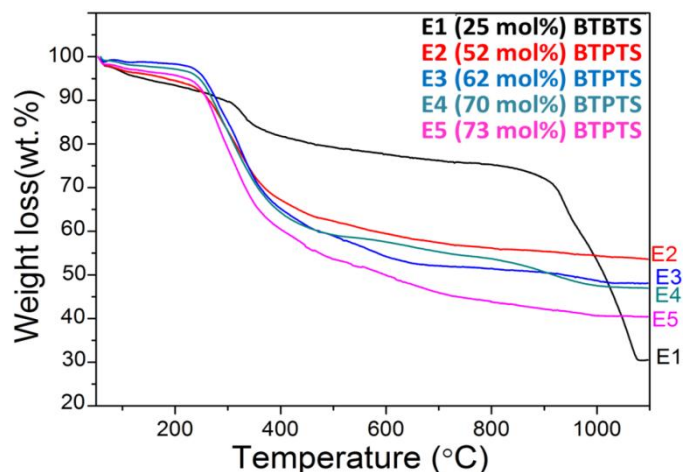
Пикът при около 16 ppm се дължи на метиленови групи, което може да е резултат на непротекъл до край хидролизен процес или от остатъчни молекули на ПАВ. Също така, тези сигнали може да са и в резултат на остатъчен физически свързан етанол поради не добро изсушаване на гелите. Слабите сигнали при около 70.5 и 75.6 ppm се дължат на въглеродните атоми от молекулата на ПАВ P123, което показва непълно отстраняване на повърхностно активното вещество по време на процеса на екстракция.

Интензитета на пиковите при 12, 22 и 42 ppm е по-висок при състав E5 отколкото при E1, което означава, че съкондензационните процеси между двата прекурсора продължават и при високи концентрации на BTPTS (до 75 mol %).



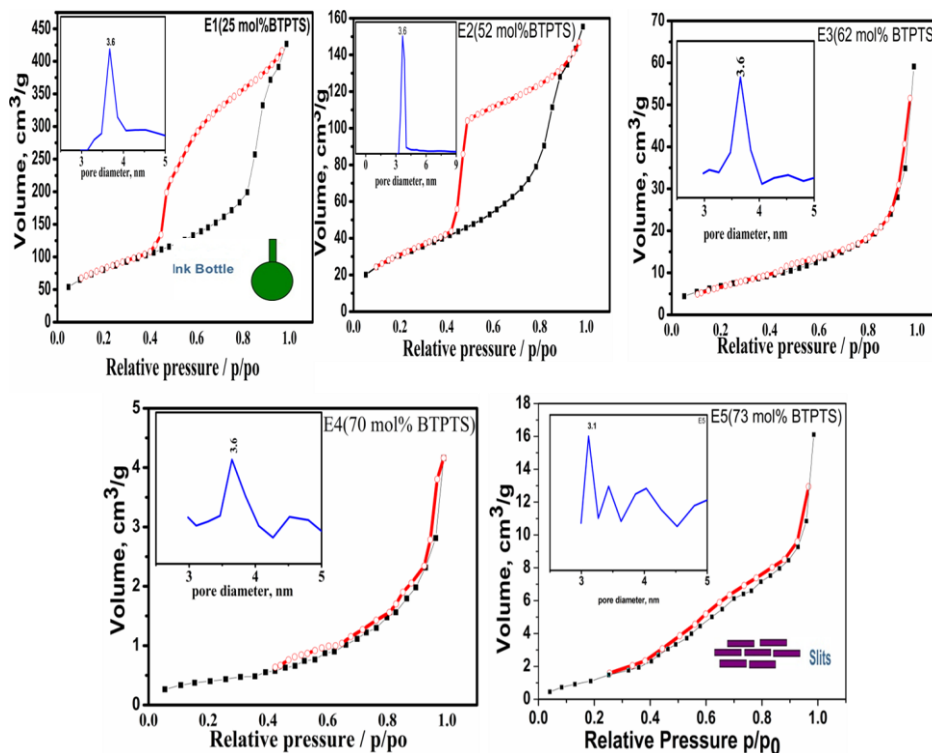
Фиг. 19. ¹³C MAS NMR спектри на гели E1 и E5.

Резултатите от термогравиметричния анализ са представени на Фиг. 20. Загубата на маса до 150 °C се дължи главно на отстраняване на физически адсорбирана вода от материалите. С повишаване концентрацията на BTPTS загубата на маса до 150°C се понижава. Загубите на маса настъпващи от 300 и 600°C се дължат на разрушаване на мостовите органични групи от силсескиоксанните прекурсори изграждащи хибридната структура на гелните материали. При съставите E1, E2, E3, E4 и E5 загубата на маса е съответно 25%, 42%, 45 %, 47 % и 49 %. Въз основа на представените резултати може да се каже, че синтезираните хибриди са стабилни до 300°C във въздушна атмосфера.



Фиг. 20. Термогравиметричен анализ на гели със състав E1, E2, E3, E4 и E5.

Азот адсорбционно-десорбционните изотерми и криви на разпределение на порите по размер на гелите E1, E2, E3, E4 и E5 са представени в Фиг. 21. Според IUPAC класификацията изотермите се отнасят към тип IV, характерен за мезопорестите структури. Хистерезисната примка на съставите E1 и E2 се отнася към тип H2, характерен за пори с формата на бутилка. Видът на хистерезисната примка на състави E3, E4 и E5 се отнася към тип H3 характерен за пори наподобяващи цепнатини. Тези резултати показват, че с повишаване концентрацията на BTPTS настъпват промени във формата на порите както и в стойностите на свободната повърхност и обема на порите на гелите, които са представени в Таблица 9. Това може да се обясни с повишаване гъвкавостта на силикатната мрежа с увеличаване концентрацията на BTPTS, която предотвратява разрушаването на хибридната структура при процеса на екстракция на повърхностно активното вещество и по време на процеса на сушене. Наличието на остатъчни количество P123 в порите, което беше потвърдено от ^{13}C CP MAS NMR, е основната причина за близките стойности на размера на порите. Резултатите представени в таблица 9 потвърждават, че тиол-функционализираните органо-неорганични хибридни материали са мезопорести. Кривите на разпределение на порите по размер формират пик който е тесен и симетричен при концентрации на BTPTS до 62 mol%, което е доказателство за подреденост на порите в материалите. С повишаване концентрацията на BTPTS пикът се уширява, появяват се други пикове което показва влошаване подредеността на порите в материалите.



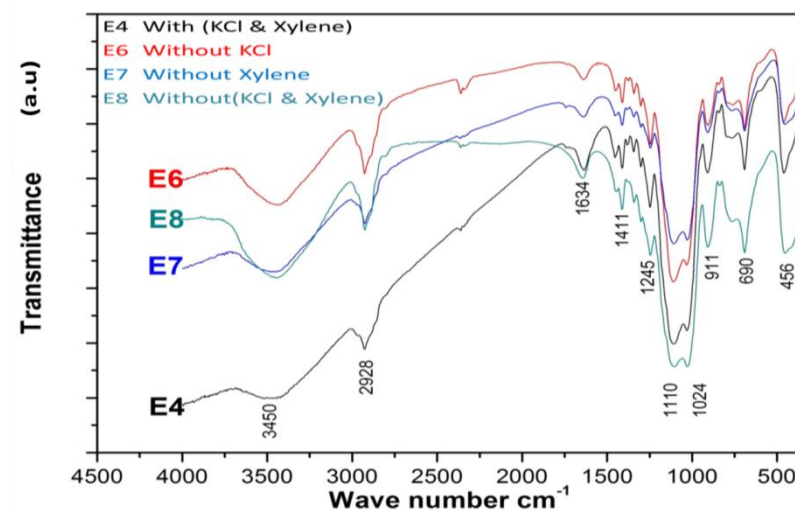
Фиг. 21. Азот адсорбционно-десорбционни изотерми и криви на разпределение на порите по размер на гелите E1, E2, E3, E4 и E5.

Таблица 9. Стойности на текстуралните характеристики на хибридни гели със състав E1, E2, E3, E4 и E5.

Състав	$S_{\text{BET}} \text{ m}^2/\text{g}$	$V_{\text{total}} \text{ cm}^3/\text{g}$	$D_{\text{average}} \text{ nm}$
E1	294	0.61	3.7
E2	114	0.22	3.7
E3	26	0.05	3.7
E4	2	0.005	3.6
E5	<2	0.006	3.1

Влияние на добавките върху структурата и морфологията на материалите синтезирани с 30 mol % BTESE и 70 mol % BTPTS.

FT-IR спектрите на гелите синтезирани с и без добавки са показани на Фиг. 22. В спектрите на всички гели след екстракция присъстват ивиците при 1095 и 456 cm^{-1} характерни за валентните и деформационни трептения на Si-O-Si връзките на кондензираната силикатна мрежа. Запазването на ивиците около 1245 и 690 cm^{-1} , които са характерни за -S-C- и S-S връзките означава, че добавките не оказват влияние върху органичните структурни единици на силескиоксания прекурсор BTPTS. Наличието на сяра а следователно и на тиол-функционални групи е потвърдено от данните за елементарен анализ представени в Таблица 10.

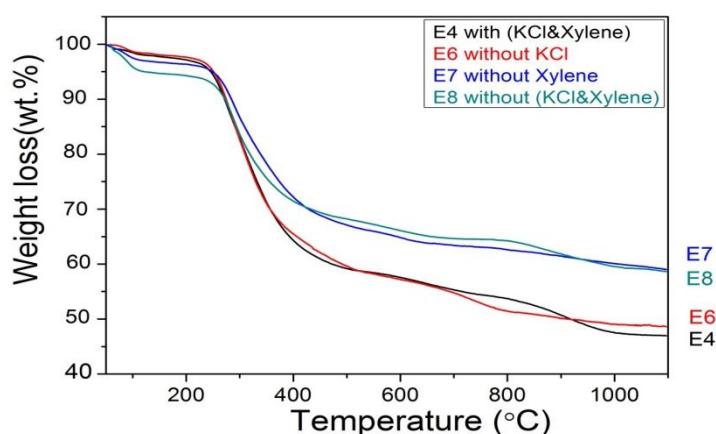


Фиг. 22. FT-IR спектри на състави E4, E6, E7 и E8.

Таблица 10. Резултати от елементарен анализ на състави E4, E6, E7 и E8.

Състав	маса(mg)	C, wt %	H, wt %	S, wt %	Теоретично количество S, wt %
E4	2.10	22.5	4.3	25.83	32.8
E6	2.05	22.4	4.28	28.5	
E7	2.2830	16.75	3.9	16.7	
E8	1.4330	16.87	4.27	18.4	

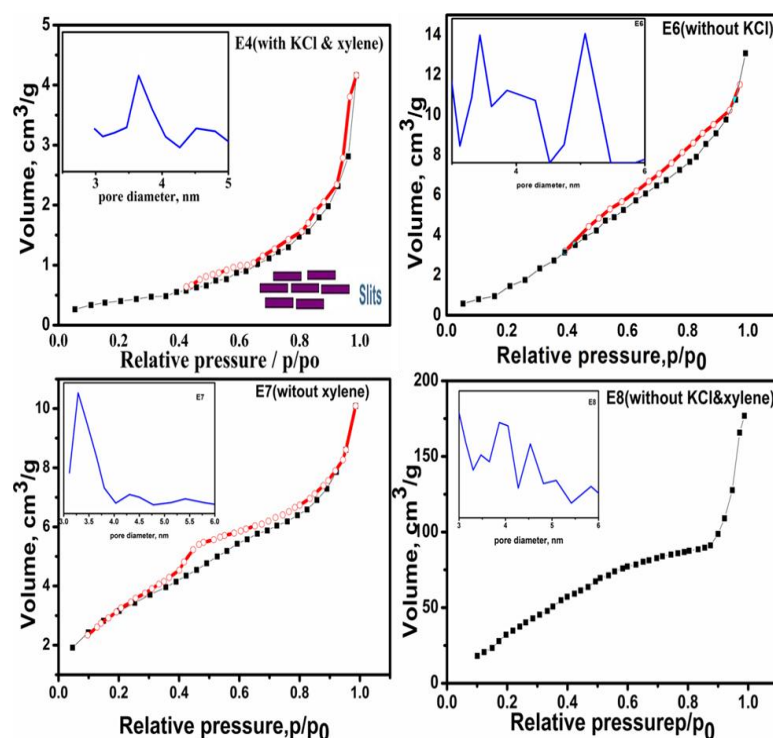
Резултатите от проведения термогравиметричен анализ на гелите синтезирани с и без добавки, са представени на Фиг. 23. Резултатите показват, че добавките оказват влияние върху термичната стабилност на хибридната мрежа. Загубата на маса за състави E7 и E8 са 35% , а за E4 и E6 е 55%, което е в съответствие с данните от елементния анализ.



Фиг. 23. Резултати от проведения термогравиметричен анализ на гелите синтезирани с и без добавки.

На фиг. 24 са представени азот адсорбционни-десорбционните изотерми и кривите на разпределение на порите по размер на гелите синтезирани с и без добавки. Според IUPAC класификацията изотермите могат да бъдат отнесени към тип IV, което е характерно за мезопорести структури. Формираните хистерезисни примки за всички състави се отнасят към тип H3, характерен за пори с формата на цепнатини. Тези резултати потвърждават, че KCl не оказва значително влияние върху размера на порите, формата и повърхността на мезопорестите хибридни материали. Стойностите на текстуралните показатели за състав E8, представени в таблица 11, потвърждават, че KCl и ксилена имат значително влияние върху обема на порите и порьозността на получените хибридни материали.

Кривите на разпределение на порите по размер формират по-тесен симетричен пик за състав E4 приготвен с едновременното участие на двете добавки (KCl и ксилен), което предполага, че получените пори са подредени и са с близки размери.



Фиг. 24. Азот адсорбционни-десорбционни изотерми и криви на разпределение на порите по размер на гелите E4, E6, E7 и E8, синтезирани с и без добавки.

Таблица 11. Стойности на текстуралните характеристики на хибридни гели със състав E4, E6, E7 и E8.

Състав	S_{BET} m^2/g	V_{total} cm^3/g	D_{average} nm
E4	2	0.005	3.6
E6	12	0.015	3.43
E7	12	0.011	3.28
E8	<2	-	-

ИЗВОДИ

1. Успешно са синтезирани хомогенни мезопорести хибридни материали чрез съкондензационни реакции между TEOS (тетраетилортосиликат) и тиол-функционализиран мостови силсескиоксанов прекурсор бис (триетоксисилилпропил) тетрасулфид (BTPTS) в широк концентрационен интервал (от 16 до 62mol%) в присъствието на порогенериращ агент (Pluronic P123) и добавки (неорганична сол (KCl) и издуващ агент (ксилен)).

1.1 Получени са нови данни за влиянието на редица фактори (количеството на тиол-функционализиран силсескиоксанов прекурсор, KCl и ксилен) върху термичната стабилност на хибридните гели, както и върху морфологичните и структурни промени в крайните материали.

1.2 Беше доказано, че тиол -органичната мостова група е стабилна след протичане на хидролизно-кондензационните процеси както и при процеса на екстракция на ПАВ, и тя участва в изграждането на крайната хибридна структура.

1.3 Установено е, че с увеличаване концентрацията на тиол-функционализирания силсескиоксанов прекурсор бис-(триетоксисилилпропил)тетрасулфид (BTPTS) в състава се наблюдават незначителни промени в стойностите на свободната повърхност, обема и размера на порите. До 50mol% BTPTS порите на материали са с близки размери. При по-висока концентрация на BTPTS размерът на порите варира в широк диапазон.

2. За първи път успешно са синтезирани мезопорести хибридни материали чрез съкондензационни реакции на две мостови силсескиоксанови прекурсора с тиол-органична и етокси група в широки концентрационни граници при наличие на структуронасочващ агент, ксилен и KCl.

2.1 Бяха определени оптималните реакционни условия за протичане на съкондензационни реакции: съотношение BTESE / BTPTS = 48 / 52mol%, 2M HCl, 1.2 g Pluronic P123, наличие на KCl (3.5g) и ксилен (2.6 ml).

2.2 Чрез увеличаване съдържанието на BTPTS в гелите се понижава термичната стабилност и се повишава степента на омрежване. При молно съотношение BTESE / BTPTS = 38/62 мол%, свободната повърхност се понижава, порите са с близки размери, а формата на порите се трансформира от бутилкоподобни до пори с формата на цепнатини.

2.3 Установено е, че и двете органични свързващи групи (етокси групата и тетрасулфид-пропиловата група) от двата силсескиоксани прекурсори са градивни елементи от крайната хибридна структура, което бе доказвано от присъстващите ивици при 2928, 1411 и 690 cm^{-1} във FTIR спектрите, както и от пиковите при 12, 23, 42, 17 и 58 ppm в ^{13}C CP MAS NMR спектрите, а също и от увеличаване на количество сяра в материалите определено чрез елементен анализ.

3. Добавките не оказват влияние върху органичните мостови групи в крайните хибридни материали, но оказват влияние върху степента на кондензация и формата на порите. KCl оказва по-силно влияние върху разпределението на порите по размер в сравнение с издуващия агент ксилен.

4. Постигнатите стойности на текстурални характеристики на хибридните гели от двете системи TEOS/BTPTS и BTESE / BTPTS са близки до тези на други подобни материали, успешно използвани в практиката като адсорбенти на органични багрила или за имобилизация на ензими и лекарствени молекули, което дава основание за бъдещи изследвания насочени към приложението на синтезираните материали като адсорбенти.

Списък с публикациите по дисертационния труд

1. M. Abdallah, N. Velikova, Y. Ivanova, Y. Dimitriev, Synthesis and characterization of poly sulfide-functionalized hybrid mesoporous silica, *Bulg. Chem. Comm.*, 47, 276–282 (2015).
2. M. Abdallah, N. Velikova, Y. Ivanova, Y. Dimitriev, Thioether functionalized hybrid materials, *J. ChemTechnol.Metallu.*, 48, 571-576(2013).
3. M. Abdallah, N. Velikova, Y. Ivanova, Y. Dimitriev, Mesoporous Hybrid Materials in the System (TEOS-BTPTS), *J. Inter. Sci. Public.*, 7, 105-112 (2013).

Участия в научни семинари и конференции

1. October 1-4, 2014, Sixth Balkan Conference on glass Science and Technology, Nessebar, Bulgaria.
2. September 25-27, 2014, Fifth National Crystallographic symposium with international participation Sofia, Bulgaria.
3. June 17-26, 2014 Thematic School on Conservation Science Izmit, Kocaeli University, Turkey.
4. May 29-June 6, 2014, Nanoscience advances in CBRN agents detection, Information and energy security Sozopol, Bulgaria.
5. June 10-14, 2013, 15th International Symposium Materials, Methods and Technologies, Sunny Beach, Bulgaria.
6. June 4-5, 2013, Anniversary scientific conference with international participation (60 years UCTM) Sofia, Bulgaria.
7. November 22-23, 2012, 14th International Workshop NANOSCIENCE & NANOTECHNOLOGY

Забелязани цитати до момента на статии по дисертационния труд

M. Abdallah, N. Velikova, Y. Ivanova, Y. Dimitriev, Thioether functionalized hybrid materials, *J. ChemTechnol.Metallu.*, 48, 571-576(2013).

Цитирана от:

G. Fensch, PhD thesis, UFPR, Curitiba, Brazil, 2014.